

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   9 月 1 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 6 5 0 1 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 2 6 5 0 1 9 ]

出   願   人            渡 辺   正 夫  
Applicant(s):        渡 辺   洋 子

2 0 0 3 年 1 0 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 H059

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 3/00

【発明者】

    【住所又は居所】 北海道白老郡白老町北吉原 4 7 1 - 3 4 2

    【氏名】 渡辺 正夫

【発明者】

    【住所又は居所】 北海道白老郡白老町北吉原 4 7 1 - 3 4 2

    【氏名】 渡辺 洋子

【特許出願人】

    【住所又は居所】 北海道白老郡白老町北吉原 4 7 1 - 3 4 2

    【氏名又は名称】 渡辺 正夫

【特許出願人】

    【住所又は居所】 北海道白老郡白老町北吉原 4 7 1 - 3 4 2

    【氏名又は名称】 渡辺 洋子

【代理人】

    【識別番号】 100104330

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 杉山 誠二

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 045056

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 摩擦腐食反応を利用した水素ガス製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水中において固体材料を摩擦及び摩擦に伴う力学的破壊を生じさせることにより前記固体材料の表面近傍の原子の化学反応性を増大させ、前記固体材料に対する水の腐食反応を加速させて水分子を分解し、これにより水素ガスを製造する方法。

【請求項 2】 前記固体材料が、水分子との反応性が強い金属材料、又は半金属、半導体材料であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 前記固体材料が、アルミニウム、マグネシウム、グラファイト、又は Gas であることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 前記水が、イオン性不純物及び有機分子を実質的に含まない純水であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】 前記純水の絶縁抵抗値が  $10\text{ M}\Omega$  又はそれ以上であることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は一般に、摩擦腐食 (Mechano-Corrosive) 反応を利用した水素ガス製造方法に関する。より詳細には、本発明は、摩擦腐食反応を利用して水分子を分解し水素ガスを簡易に安全かつ安価に提供することができる水素ガス製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

携帯型燃料電池の研究開発においては、燃料である水素ガスを如何にして確保し供給するのが重要な技術的課題となる。従来、水素ガスを製造する方法としては、水を光化学反応により分解する方法、都市ガス (主にメタンガス) を水素ガスに変換する方法、強酸により有機分子を分解する方法、メタノールを触媒反

応により分解する方法等が研究され、実用化の努力がなされている。また、ガソリンを改質して水素を得る研究を行っている自動車メーカーもある。

### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、水を光化学反応により分解する方法では、光を受ける広い触媒の面積（反応面）が必要であるため、携帯型燃料電池には向かない。水素の生成速度が遅く、水素ガスを長時間蓄積する必要があるという不都合がある。また、都市ガスを水素ガスに変換する方法では、変換のために触媒を  $200^{\circ}\text{C}$  以上にしなければならない、副生成物の  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}$  分子を処理する必要がある、副生成物の  $\text{CO}$  が触媒体の毒で水素ガスの生成を止めてしまう、等の不都合がある。また、強酸により有機分子を分解する方法では、酸の処理に危険が伴うという不都合がある。さらに、メタノールを触媒反応により分解する方法では、 $150^{\circ}\text{C}$  以上の高温が必要である、一旦温度を下げると水の分解反応を開始させるのに時間を要する、副生成物の  $\text{CO}$  分子を  $\text{CO}_2$  分子に変換して排出する方法が必要である、メタノールを水に薄めて使用するため原料のメタノールの消費量が多くなる、等の不都合がある。このように、従来の方法では、満足すべき携帯型燃料電池の燃料となる水素ガスを製造するのが難しいのが実情である。

### 【0004】

したがって、本発明は、携帯型燃料電池の燃料となる水素ガスを簡易に安全かつ安価に提供することができる水素ガス製造方法を提供することを目的としている。

### 【0005】

#### 【課題を解決するための手段】

固体材料が摩擦、破壊等の機械的作用を受けたとき、その力学的エネルギーが格子欠陥、亀裂、歪み、化合物（不純物）のような形で材料に蓄積され、材料表面部の化学反応性が増大する現象である摩擦化学（Mechano-Chemical）反応が、一般的に知られている。金属等の固体表面を摩擦すると、音や熱が発生するだけでなく、発光、電子及びイオンの生成、表面化合物の生成等、種々の物理的又は化学的現象が生ずる。本発明の方法では、この摩擦化学反応を応用して水素ガス

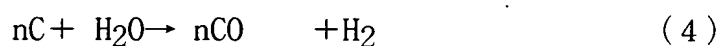
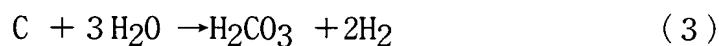
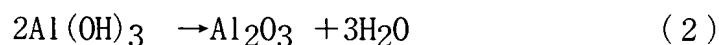
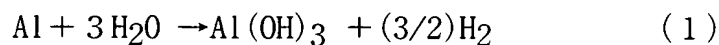
を製造する。すなわち、水中で摩擦運動を実行して摩擦化学反応を生じさせ、材料表面部の水分子に対する反応性（腐食反応）を増大させる。摩擦は、炭素繊維（グラファイト）やアルミニウム等の固体材料に接触させた研磨板を水中で回転させることによって行われる。摩擦により常に清新な炭素繊維（グラファイト）やアルミニウム表面、及び微粒子が作り出され、それらの表面部の多量の亀裂、格子欠陥の存在により水との反応性が一層強くなる。摩擦化学反応のうち、特に水中で摩擦運動を実行するものを、摩擦腐食（Mechano-Corrosive）反応という。

#### 【0006】

水との反応性の強い物質として、例えば、鉄、亜鉛、すず、アルミニウム、マグネシウム等のような金属材料、炭素（グラファイト）、GaAs等のような半金属、半導体材料が知られている。これらの材料では通常、空気中の酸素又は水との酸化反応で表面皮膜が形成されるため、材料内部が保護されて、水の分解反応が遅くなったり、或いは水の分解反応が継続的に起こらない。固体材料として何を選定するのが問題となるが、摩擦運動に使用される固体材料が高価であると、製造される水素も高価となり、経済的に意味のないものとなるので、本発明では、固体材料として、安価で大量入手できる産業廃棄物等の材料、例えば、廃材であるアルミニウム、或いは、安価で炭素繊維を多量に含む炭（備長炭）を使用する。材料の摩擦運動により、材料の粉体が作られることになるが、その方法は、材料を相互に摩擦させる方法、或いは、研磨板を回転させて材料を磨耗させる方法が採用される。

#### 【0007】

これらの材料は、水分子と下記のような化学反応を起こして、水素分子を生成することが知られている。

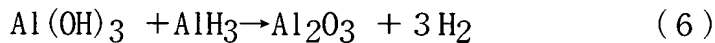
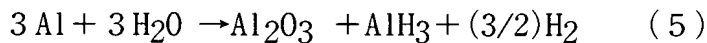
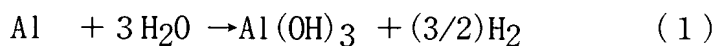


ここで、（１）、（２）及び（３）の反応は、アルミニウム又は炭素の水中へ

の溶解反応であるが、(4)の反応は、n個の炭素原子集団が水分子から酸素原子を抜き取る材料表面の酸化反応である。これらの方法は、材料の表面反応であるため、多量の水素ガスを製造する方法として適当ではなく、今日に至るまで、実用化されていない。

#### 【0008】

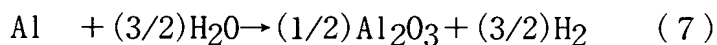
本発明者が鋭意研究を進めているアルミニウム材の摩擦腐食反応の例を以下に示す。摩擦腐食反応では、アルミニウム原子は、水と下記のような特別の腐食化学反応を起こし、多量の水素ガスを発生する。



(1)は表面反応、(5)は表面層(Mechano-Corrosive)反応、(6)は表面-表面層境界反応である。このうち(5)及び(6)の反応は、本発明の方法により新たに見い出された水素ガス生成の反応機構である。本発明者の研究によれば、固体材料の摩擦により、その表面から約30ミクロンの厚さにおいて結晶格子の歪み、ミクロな亀裂の生成が起こり、その結果、摩擦エネルギーが結晶表面層に蓄積されて(5)及び(6)の反応が起こり、多量の水素ガスが生成される。摩擦により生成された材料微粒子の大きさが約50ミクロン以下であれば、(5)及び(6)の反応が自動的に進行し、全てのアルミニウム原子は、最終生成物であるアルミ酸化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$  , アルミナ)にまで至る。このような反応機構により、水素ガスの大量製造が可能となり、摩擦化学反応法が実用的な方法になった。

#### 【0009】

(1)、(5)及び(6)の化学式は全体で、



の化学反応となる。したがって、アルミニウム材1モル(27g)と水1.5モル(27g)を原料として、アルミ酸化物(アルミナ)0.5モル(51g)と水素ガス1.5モル(3g、33.6リットル)を製造できることが分かる。

#### 【0010】

本願請求項 1 に記載の水素ガス製造方法は、水中において固体材料を摩擦及び摩擦に伴う力学的破壊を生じさせることにより前記固体材料の表面近傍の原子の化学反応性を増大させ、前記固体材料に対する水の腐食反応を加速させて水分子を分解し、これにより水素ガスを製造することを特徴とするものである。

#### 【0011】

本願請求項 2 に記載の水素ガス製造方法は、前記請求項 1 の方法において、前記固体材料が、水分子との反応性が強い金属材料、又は半金属、半導体材料であることを特徴とするものである。

#### 【0012】

本願請求項 3 に記載の水素ガス製造方法は、前記請求項 2 の方法において、前記固体材料が、アルミニウム、マグネシウム、グラファイト、又は GaAs であることを特徴とするものである。

#### 【0013】

本願請求項 4 に記載の水素ガス製造方法は、前記請求項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項の方法において、前記水が、イオン性不純物及び有機分子を実質的に含まない純水であることを特徴とするものである。

#### 【0014】

本願請求項 5 に記載の水素ガス製造方法は、前記請求項 4 の方法において、前記純水の絶縁抵抗値が  $10\text{ M}\Omega$  又はそれ以上であることを特徴とするものである。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

次に図面を参照して、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の水素ガス製造方法では、水中において、表面深さ  $0.1$  ミクロン程度の歪を発生させる程に固体材料の表面を摩擦し、固体材料の内部に  $30$  ミクロン程度の微細な亀裂を生じさせ、摩擦エネルギーが結晶表面層に蓄積されて、上述の (5) 及び (6) の反応が起こり、多量の水素ガスが生成される。

#### 【0016】

固体材料としては、鉄、亜鉛、すず、アルミニウム、マグネシウム、グラファ

イト、GaAs等の水との反応性の強い物質が選定される。また、水は、イオン性不純物及び有機分子を実質的に含まない純水が使用され、純水の絶縁抵抗値は、10MΩ又はそれ以上であるのが好ましい。

#### 【0017】

次に、図1を参照して、本発明の水素ガス製造方法を実証するのに使用した水素ガス製造装置の一例を説明する。図1において全体として参照符号10で示される水素ガス製造装置は、耐水性の良好な合成樹脂材料で形成された反応容器12を備えている。反応容器12内には、純水が充填されている。水素ガス製造装置10は又、反応容器12に純水を供給する純水供給手段14を備えている。反応容器12には、内部を観測するための観測窓12aが設けられている。

#### 【0018】

反応容器12内には、セラミック材料で形成された研磨板16が配置されている。研磨板16は、電動モータ18によって回転されるように構成されている。なお、参照符号20は、ギア変換減速器を示す。反応容器12内には又、固体材料22が、固体材料固定器24によって固定されており、固体材料22は、圧縮バネ26によって研磨板16に向かって押し付けられている。

#### 【0019】

水素ガス製造装置10は更に、製造された水素ガスを回収するための水素ガス回収容器28及びサンプリング容器30を備えている。

#### 【0020】

固体材料22として、伝導性炭素材（炭素繊維）、アルミニウム材、及び、アルミニウム／炭素繊維混合材を使用した。生成した水素ガスは、ガスクロマトグラフ法によって分析し、磨耗により生成した材料微粒子は、光学顕微鏡、電子顕微鏡（SEM）によって観測した。また、生成した微粒子の組成は、オージェ電子分光（AES）法によって分析した。炭素繊維は、多孔質であるので、前処理としてアルコール中での洗浄及びガス抜き工程を実施した。

#### 【0021】

水素ガス製造装置10における水素ガス生成量は、炭素繊維材1g当たり10～50ccであった。研磨の条件（回転数と圧縮圧力）及び前処理条件により、



水素ガス生成量は大幅に変化した。磨耗により生成した炭素微粒子の粒径は、0.1～100ミクロンであった。AES元素分析の結果、水との反応後の炭素材の表面には、酸素の蓄積が観測された（式（4）参照）。さらに、反応後の水には、炭酸（式（3）参照）の存在が確認された。

### 【0022】

摩擦運動の開始と同時に、アルミニウム材の水素生成が始まり、泡が観測された。水素ガス生成量は、アルミニウム1g当たり約300～600ccであった。顕微鏡による観察の結果、100ミクロン以上の大きなアルミニウム粒子は、表面のみが水素ガスの生成に寄与し、内部は金属アルミニウムのままであった。式（1）、（5）及び（6）によれば、全てのアルミニウム金属が水と反応すると、アルミニウム1g当たり1リットル以上の水素ガスの製造が可能である。生成した水素ガスの純度は98%程度であり、不純物として窒素と酸素が観測されたが、それらは主として純水中に溶け込んだ空気によるものと推測される。アルミニウム材の水素ガス生成量は、炭素繊維材よりも遙かに多いことが分かった。アルミニウム／炭素繊維混合材では、混合は逆効果であり、特に炭素繊維の存在によりアルミニウム材からの水素ガスの生成が殆ど止まってしまった。また、炭素繊維からの水素ガス生成量も80%程度に低下した。さらに、純水の代わりに水道水を使用すると、アルミニウム材、炭素繊維材ともに水素ガスの生成が殆ど停止した。これにより、純水を使用することが重要であることが分かった。

### 【0023】

水中で粉砕されたアルミニウム材は、長時間にわたって水素ガスを生成し続けた。摩擦により生成された50ミクロン以下のアルミニウム粒子は、内部まで白色のアルミナに至るまで酸化されて水素ガスを生成し続ける。サイズの大きな粒子は、その表面部のみが腐食反応を起こして水素ガスを生成し、内部は金属アルミニウムのままであった。したがって、大きなアルミニウム粒子は、水中で改めて摩擦、研磨する必要があることが分かった。携帯型水素ガス製造装置に原料としてアルミニウム材を使用する場合には、アルミニウム材を予め水中において0.2mm以下の粒子に粉砕し、反応活性化のために15～20時間程度、水中に保持した後に装置に入れるのがよい。そして、携帯型装置の中で、改めて摩擦

作業により粒子を細かくする機械的運動を実行する。

#### 【0024】

図2は、本発明の水素ガス製造方法による携帯型水素ガス製造装置と燃料電池のシステムの概念図である。図2において参照符号40で示される水素ガス製造部分内には、固体材料42が配置され、純水が充填されている。固体材料42には、研磨板44が接触しており、シャフト46を回転させることにより、研磨板44が回転して固体材料を摩擦するようになっている。48は、水素ガス貯蔵部及び反応水貯蔵部である。水素ガス製造部分40と水素ガス貯蔵部及び反応水貯蔵部48との間には、2か所の穴（図示せず）が設けられており、装置を傾けることにより、水素ガス製造部分40から水素ガス貯蔵部及び反応水貯蔵部48に水を移動させて水素ガスの生成を中断させたり、水素ガス貯蔵部及び反応水貯蔵部48から水素ガス製造部分40に水を移動させて水素ガスの生成を再開させたりすることができるように構成されている。図2において、50は水素ガス圧力検出器、52は固体高分子電解質燃料電池（PEFC）、54はリチウム二次電池（電圧安定及び電力貯蓄用）、56は表示部及び装置制御回路部をそれぞれ示す。

#### 【0025】

図2の装置における水素ガス生成速度は、約1リットル／時間であった。燃料電池による発熱効果により、水素ガス製造部分40の温度を40℃に上げると生成速度が約2倍になった。水素ガス生成速度が遅くなったときには、ハンドルを回してシャフト46を回転させ、固体材料の研磨を行って水素ガス生成を加速させることができる。

#### 【0026】

本発明は、以上の発明の実施の形態に限定されることなく、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内で、種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

#### 【0027】

たとえば、前記実施の形態においては、本発明の水素ガス製造方法を実施する2つの装置が示されているが、これらの装置は、本発明の方法を実施するための

例示にすぎない。

【 0 0 2 8 】

【発明の効果】

本発明によれば、携帯型燃料電池の燃料となる水素ガスを簡易に安全かつ安価に提供することが可能である。本発明の方法は、現在世界中で研究されているメタノールを原料とする水素ガス製造方法（メタノール法）と比較して、水素ガス生成が室温で十分に進行し、高温（6 0 ° C 程度）ではその反応速度が 4 倍程度になる点、水素ガスの大量製造が可能である点、C O ガス等の副生成物がない点、装置が簡単で安価である点において、優位性を有する。本発明の方法は、海面波等を使用した大規模水素ガス製造装置への応用が期待できる。

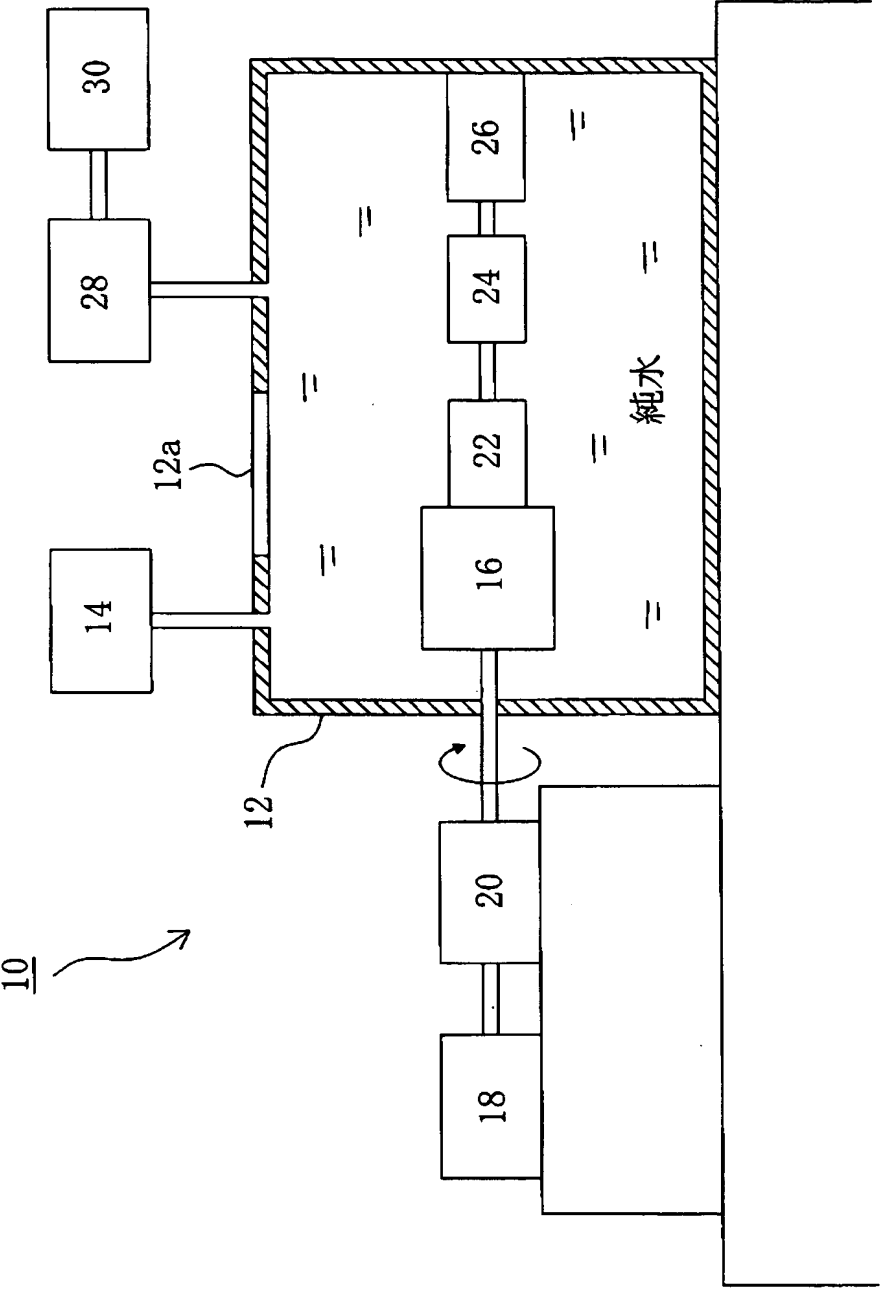
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の水素ガス製造方法を実証するのに使用した水素ガス製造装置の概念図である。

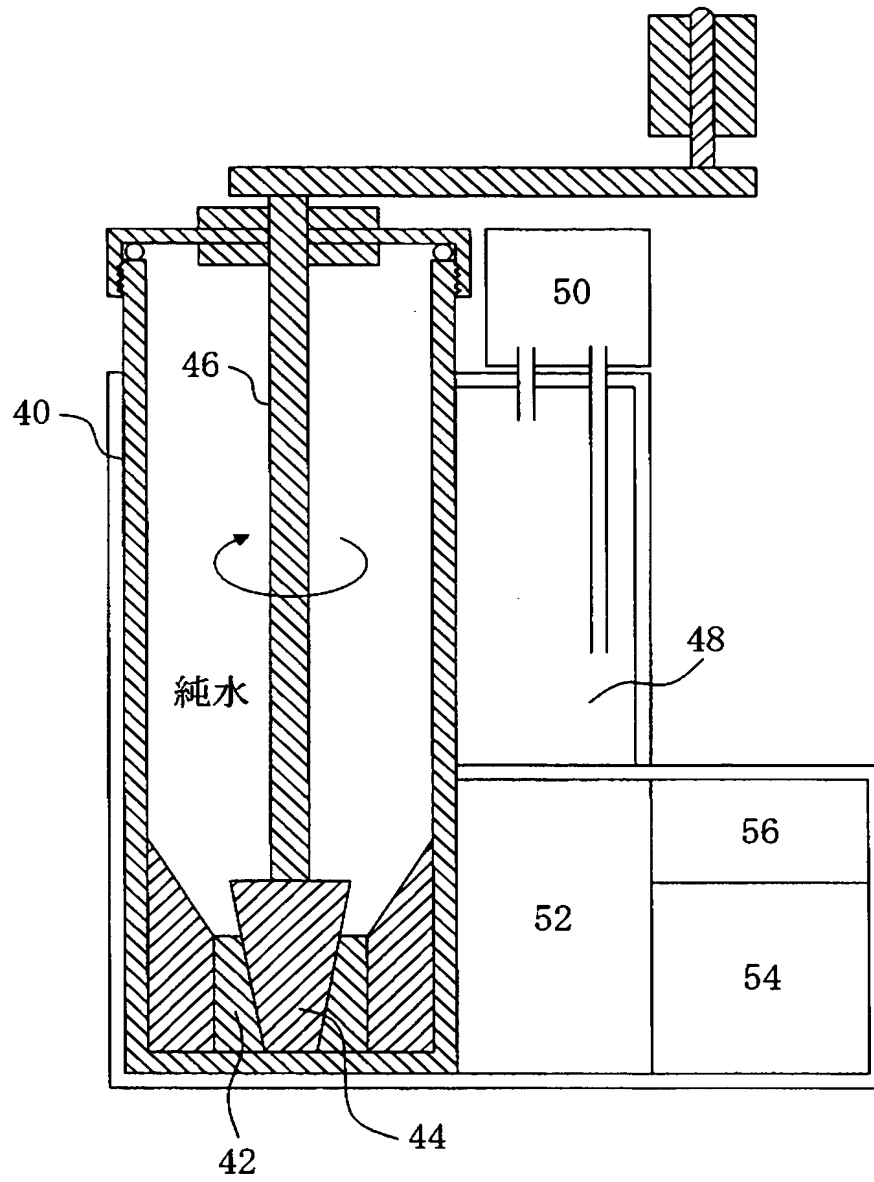
【図 2】 本発明の水素ガス製造方法による携帯型水素ガス製造装置と燃料電池のシステムの概念図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 携帯型燃料電池の燃料となる水素ガスを簡易に安全かつ安価に提供することができる水素ガス製造方法を提供することである。

【解決手段】 水中において固体材料を摩擦及び摩擦に伴う力学的破壊を生じさせることにより固体材料の表面近傍の原子の化学反応性を増大させ、固体材料に対する水の腐食反応を加速させて水分子を分解し、これにより水素ガスを製造する。固体材料は、水分子との反応性が強い金属材料、又は半金属、半導体材料を用いる。水は、イオン性不純物及び有機分子を実質的に含まない純水を用いる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 6 5 0 1 9
受付番号	5 0 2 0 1 3 5 7 5 5 1
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 9 月 1 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 9月11日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 6 5 0 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 2 3 3 0 9 9 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 9 月 1 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

北海道白老郡白老町北吉原 4 7 1 - 3 4 2

氏 名

渡辺 正夫



特願 2 0 0 2 - 2 6 5 0 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 2 3 3 1 0 0 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 9 月 1 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

北海道白老郡白老町北吉原 4 7 1 - 3 4 2

氏 名

渡辺 洋子